



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

③ EP 0 705 859 B 1

⑩ DE 694 26 882 T 2

- ② Deutsches Aktenzeichen: 694 26 882.8
⑥ Europäisches Aktenzeichen: 94 115 768.7
⑥ Europäischer Anmeldetag: 6. 10. 1994
⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 10. 4. 1996
⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 14. 3. 2001
⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 4. 10. 2001

⑦ Patentinhaber:
Tongyang Nylon Co., Ltd., Seoul/Soul, KR

⑦ Vertreter:
v. Fünser Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

⑫ Erfinder:
Lee, Chang-Hwang, Yangcheon-gu, Seoul, KR;
Hwang, Jae-Yeon, Seoul, KR; Chae, Byeong-Seok,
Seoul, KR

⑤ Polyesterprepolymer mit Formgedächtniseffekt

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Best Available Copy

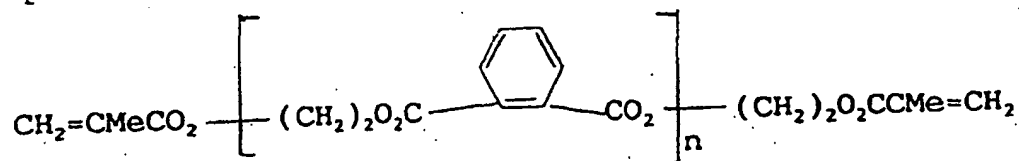
DE 694 26 882 T 2

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ganz allgemein ein Polyesterharz und insbesondere ein wärmehärtbares Polyesterharz mit Gedächtniseffekt.

Dem Fachmann ist allgemein bekannt, dass bestimmte Legierungen und bestimmte Kunstharze einen Gedächtniseffekt besitzen. Bekannt sind Gedächtnislegierungen, wie z.B. Ti-Ni- und Cu-Zn-Al-Legierungen. Gedächtnislegierungen sind Metalle, die nur geringe Verformbarkeit zeigen und daher für die Massenproduktion von Erzeugnissen nicht geeignet sind. Ein weiteres Problem der Gedächtnislegierungen liegt darin, dass sie nicht nur hohes spezifisches Gewicht aufweisen, sondern auch so teuer sind, dass sie kaum allgemein verwendet werden können. Demgegenüber kann ein Gedächtnisharz leicht geformt werden, weist geringes Gewicht auf und zeigt gute Verarbeitungseigenschaften, so dass es bekanntlich für die Massenproduktion von Erzeugnissen in Frage kommt, selbst wenn der Gedächtniseffekt des bekannten Gedächtnisharzes etwas geringer ist als der bekannter Gedächtnislegierungen. Das Gedächtnisharz nimmt nach seiner Verformung bei Erwärmung die ursprüngliche Form wieder an, d.h. dass nach seiner Verformung, wenn es auf Temperaturen über einem vorgegebenen Niveau erwärmt wird, die bei seiner Verformung entstehenden Spannungen wieder abgebaut werden, wodurch das Gedächtnisharz seine ursprüngliche Form wieder gewinnt.

Die Chem. Abs., 1971, Vol. 75, Nr. 69, Abs. Nr. 37239j (JP-A-7111194) beschreibt ein vernetzbares Ethylenglycol-phthalatdimethacrylatpolymer der Strukturformel



worin n 1 bis 20 bedeutet.

Die JA-OS Nr. Sho. 61-7336 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines bekannten Gedächtnisharzes. Entsprechend einem Verfahren dieser JA-PS wird ein multifunktionelles Methacrylat- oder Acrylmonomer enthaltendes Polyamid-Polyetheramid-Copolymer durch Strahlung vernetzt, was zu einem wärmehärtbaren Gedächtnisharz führt. Das in dieser JA-PS geoffenbarte Verfahren ist jedoch insofern problematisch, als es notwendigerweise eine Nachvernetzungsstufe umfaßt. Das vernetzte Polymer sollte zu einer Kautschukphase werden, um die erwünschte Verarbeitbarkeit zu erzielen, zeigt jedoch im Raumtemperaturbereich eine geringere Steifigkeit, weshalb es zwangsläufig in seiner Verwendbarkeit eingeschränkt ist. Ein weiteres Problem des obigen Verfahrens besteht darin, dass das wärmehärtbare Gedächtnisharz nur geringe Formbarkeit aufweist und daher für eine erneute Verwendung kaum in Frage kommt. Außerdem kann es nach der Erwärmung für die Rückgewinnung der ursprünglichen Form ständig einen verformten Anteil enthalten.

Die JA-OS Nr. Sho. 59-535520 beschreibt ein Polynorbornen, das eine Glasumwandlungstemperatur von mindestens 10°C und ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von mindestens einer Million aufweist. Das in dieser JA-PS geoffenbarte Polynorbornen weist jedoch noch Kautschukphasenmaterial auf, das geringere Festigkeit im Raumtemperaturbereich besitzt. Ein weiteres Problem des obigen Polynorbornens besteht darin, dass sein hohes Molekulargewicht seine Verarbeitbarkeit beeinträchtigt.

Die JA-OS Nr. Sho. 62-275114 beschreibt ein Styrol-Butadien-Copolymer mit Gedächtniseffekt. Das Problem des Styrol-Butadien-Copolymers besteht darin, daß der Gedächtniseffekt bei wiederholter Verformung des Copolymers sowie wiederholter Formrückgewinnung mit der Zeit allmählich abnimmt.

Die JA-OS Nr. Sho. 62-192440 beschreibt ein vernetztes trans-Polyisopren mit Gedächtniseffekt. Das vernetzte trans-Polyisopren zeigt zwar einen guten Gedächtniseffekt, besitzt jedoch aufgrund der Dienbindung geringere Verwitterungs- und Wärmealterungsbeständigkeit, was unweigerlich die physikalischen Eigenschaften während des Einsatzes des Gedächtnispolymers beeinträchtigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Polyesterharzes mit Formgedächtnis, das die obigen Probleme nicht aufweist und einen ausgezeichneten Gedächtniseffekt sowie ausgezeichnete Wärme- und chemische Beständigkeit, Transparenz und ausgezeichnete Anfärbung besitzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Polyesterharz mit Formgedächtnis, erhalten durch Vernetzung eines Präpolymers, hergestellt aus

- a) wenigstens einer Art einer Dicarbonsäurekomponente und
 - b) wenigstens einer Art einer Diolkomponente,
- und zwar so, dass eine ungesättigte Endgruppe entsteht,

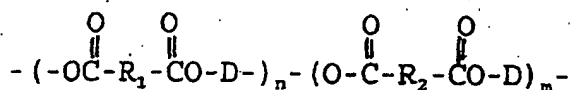
wobei die Dicarbonsäurekomponente eine aromatische Dicarbonsäure in einer Menge von mindestens 80 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der Dicarbonsäurekomponente, umfasst, und die aromatische Dicarbonsäure meta- oder ortho-Bindungen in einer Menge von mindestens 20 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der aromatischen Dicarbonsäure, umfasst,

wobei die Diolkomponente ein Diol mit 2 bis 10 C-Atomen in einer Menge von mindestens 80 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der Diolkomponente, umfasst, und das Diol, das 2 bis 10 C-Atome enthält, wenigstens 20 Mol-% eines Diols umfasst, das in seiner Hauptkette wenigstens ein von den endständigen Hydroxylgruppen unterschiedliches Sauerstoffatom enthält,

und wobei das Präpolymer 2 bis 50 Struktureinheiten aufweist und die Endgruppe des Präpolymers eine vernetzbare, ethylenisch ungesättigte Bindung enthält.

Das vorliegende Polyesterharz weist einen höheren Gedächtniseffekt auf.

Das erfindungsgemäße Polyesterpräpolymer wird mit Hilfe wenigstens einer Art von Dicarbonsäure und wenigstens einer Art von Diol so hergestellt, dass das Präpolymer ein ungesättigtes Ende aufweist. Das Polyesterpräpolymer weist eine Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel auf:



worin R_1 einen aromatischen Dicarbonsäurerest,
 R_2 einen aliphatischen Dicarbonsäurerest,
 D einen Diolrest,
 n eine ganze Zahl von mindestens 2 und
 m eine ganze Zahl von mindestens 0

bedeuten, und n und m die folgende Beziehung erfüllen:

$$2 \leq n + m \leq 50.$$

In der obigen Kette umfasst der Rest R_1 der aromatischen Dicarbonsäure meta- oder ortho-Bindungen in einer Menge von mindestens 20 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der aromatischen Dicarbonsäure.

D sollte zusätzlich noch einen Triol- oder Polyolrest in einer Menge von höchstens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamt-molzahl von D , umfassen. Außerdem macht in D das Diol, das 2 bis 10 C-Atome enthält, wenigstens 80 Mol-% aus, bezogen auf Gesamt- D , und gleichzeitig enthalten wenigstens 20 Mol-% des Diols mit 2 bis 10 C-Atomen in seiner Hauptkette wenigstens ein von den endständigen Hydroxylgruppen unterschiedliches

Sauerstoffaufnahme.

Die Endgruppe des Präpolymers umfaßt ethylenisch ungesättigte Endgruppen in einer Menge von wenigstens 50 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt an ungesättigten Endgruppen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sollte die aromatische Dicarbonsäurekomponente meta- oder ortho-Bindungen in einer Menge von mindestens 40 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt an aromatischer Dicarbonsäurekomponente, umfassen.

Der Grad der Substitution beider ungesättigter Endgruppen beträgt mindestens 50 Mol-%. Liegt die Zahl der Struktureinheiten der Hauptkette unter 2, kann der erwünschte Gedächtniseffekt nicht erzielt werden. Liegt andererseits die Zahl der Struktureinheiten der Hauptkette bei über 50, kann es zu einer Beeinträchtigung des Gedächtniseffekts kommen, was zur Folge hat, dass die fixierte Verformung des Polyesterharzes nicht erreicht werden kann.

Die Vernetzung des aus den obigen Komponenten zusammengesetzten Präpolymers führt zu einem Harz mit dem erwünschten Gedächtniseffekt, bei dem die Glasumwandlungstemperatur in einem Bereich zwischen 20 und 100°C liegt.

Das obige Gedächtnisharz wird so eingestellt, dass es seine ursprüngliche Form aufweist und danach bei einer Temperatur, die nicht unterhalb der obigen Glasumwandlungstemperatur liegt, verformt wird. Die Verformung des Harzes wird ihrerseits bei einer Temperatur, die unterhalb der Glasumwandlungstemperatur liegt, fixiert. Beim Einsatz des Gedächtnisharzes wird dieses auf eine Temperatur, die über der Glasumwandlungstemperatur liegt, erwärmt, um auf diese Weise seine ursprüngliche Form wieder herzustellen.

Die erfindungsgemäß verwendbare Dicarbonsäurekomponente um-

fasst aromatische Dicarbonsäuren wie Terephthal-, Isophthal-säure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, aliphatische Dicarbonsäure wie Adipin-, Azelain-, Sebacinsäure, dimere Säuren, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Derivate davon.

Unter den Dicarbonsäurekomponenten machen die Mengen an aromatischen Dicarbonsäuren wenigstens 80 Mol-% aus.

Liegt die Menge der aromatischen Dicarbonsäurekomponente unter 80 Mol-%, besitzt das Polyesterharz nicht die oben beschriebene, für die Formrückgewinnung erforderliche Temperatur und weist verminderte mechanische Eigenschaften wie Elastizität und Wärmebeständigkeit auf.

Liegt die die meta- oder ortho-Esterbindung enthaltende aromatische Dicarbonsäure in einer Menge von bis zu 20 Mol-% vor, ist es schwierig, das Polyesterharz bei einer Temperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur zu verformen.

Die für das erfindungsgemäße Präpolymer geeignete Diolkomponente umfasst aromatische Diole wie Hydrochinon, Bis(4-hydroxyphenol)sulfon und 2,2-Bis(4-hydroxyphenol)propan, die Ethylenoxidaddukte davon, aliphatische Diole wie Ethylen-, 1,2-Propylen-, Tetramethylen-, Neopentan-, Diethylen- und Triethylenglycol, cyclische Diole wie 1,4-Dicyclohexanmethanol, Polyalkylenglycole wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polytetramethylenglycol und Derivate davon.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Triol- und Polyolverbindungen umfassen Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolpentan und 1,3,4-Trimethylolbenzol.

In den Diolkomponenten umfasst das 2 bis 10 C-Atome enthaltende Diol wenigstens 20 Mol-% Diol, das in seiner Hauptkette wenigstens ein von den endständigen Hydroxylgruppen unterschiedliches Sauerstoffatom enthält. Liegt der Gehalt an diesem Diol bei unter 20 Mol-%, ist es schwierig ein Poly-

sterharz mit dem erwünschten Gedächtniseffekt zu erhalten. Außerdem bewirkt der geringe Gehalt des Polyesterharzes, dass der Gedächtniseffekt, sofern er überhaupt vorhanden ist, herabgesetzt wird. Bevorzugte Diole mit wenigstens einem von den endständigen Hydroxylgruppen unterschiedlichem Sauerstoffatom werden z.B. unter Diethylenglycol und Triethylenglycol ausgewählt. Liegt der Gehalt an einem solchen Diol bei mindestens 40 Mol-%, wird dadurch der Gedächtniseffekt des Polyesterharzes erhöht.

Werden zur Herstellung des erfindungsgemäßen Präpolymers mindestens drei Verbindungen verwendet, sollen bevorzugt zwei davon die Hauptkette des Copolyesters bilden, während die dritte Verbindung als funktionelle Vernetzungsgruppe dient. Zur Lösung der genannten Aufgabe erfolgt die Copolymerisation der drei Verbindungen vorzugsweise unter der Bedingung, dass der Copolyester die funktionelle Vernetzungsgruppe in einer Menge von höchstens 20 Äquivalent-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an funktionellen Estergruppen, und vorzugsweise 10 Äquivalent-% enthält. Umfasst der Copolyester mehr als 20 Äquivalent-%, kann bei der Copolymerisation ein Gel gebildet werden und außerdem hat das synthetisierte Copolymer dann eine so hohe Viskosität, dass das Polymer kaum geformt werden kann. Ein Gehalt von über 20 Äquivalent-% bewirkt eine Verminderung der mechanischen Festigkeit des Polyesterharzes bei einer Temperatur, welche nicht über der Glasumwandlungstemperatur liegt.

Zur Veresterung der Verbindungen für das Präpolymer kann ein Katalysator verwendet werden. Der bevorzugte Katalysator umfasst Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Oxide davon, schwachbasige Säuren, Mangan, Uran, Zink, Cadmium, Zirkonium, Blei, Titan, Kobalt, Zinnoxid, Zinnhydroxid und Salze anorganischer Säuren. Der Veresterungskatalysator wird außerdem unter Sn-organischen Verbindungen wie Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid und Dibutylzinnychlorid ausgewählt.

Die Menge an Veresterungskatalysator für die Synthese hängt von der Katalysatoraktivität ab, so dass der Katalysator bevorzugt in einer geeigneten Menge unter Berücksichtigung der Veresterungsgeschwindigkeit zugesetzt wird. Die Menge an Veresterungskatalysator liegt vorzugsweise in einem Bereich von ca. 0,0001 bis ca. 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dicarbonsäuren und insbesondere von ca. 0,001 bis ca. 0,1 Gew.-%.

Die Synthese des Präpolymers kann durch gleichzeitige Zugabe sämtlicher Verbindungen durchgeführt werden. Die Synthese kann aber auch mit Hilfe von wenigstens zwei Stufen durchgeführt werden, um die erwünschte Molekularstruktur zu erzeugen.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen ca. 160 und ca. 260°C. Vorzugsweise wird die Reaktionstemperatur jedoch je nach den verwendeten Ausgangsverbindungen ausgewählt. Erfolgt die Veresterung über wenigstens zwei Stufen, kann die Reaktion bei einer niederen Temperatur im Anfangsstadium unter Berücksichtigung der Siedetemperatur der Ausgangsverbindungen durchgeführt werden, wonach die Reaktionstemperatur allmählich zur Vollendung der Synthese angehoben wird. Da die Reaktion auf ein Präpolymer abzielt, kann der Hauptanteil der Reaktion den erwünschten Grad erreichen, wohingegen es schwierig ist, den erwünschten Reaktionsgrad zu erreichen, wenn die Struktureinheiten länger werden. Im letzteren Fall können im erhaltenen Präpolymer entweder nichtumgesetzte Stoffe oder Nebenprodukte enthalten sein. Da jedoch der Einfluss der nichtumgesetzten Stoffe bzw. der Nebenprodukte vernachlässigbar ist, kann das erhaltene Präpolymer ohne weitere Reinigung industriell verwendet werden. Wird andererseits das erhaltene Präpolymer, das entweder nichtumgesetzte Stoffe oder Nebenprodukte enthält, vor seinem Einsatz gereinigt, können die Eigenschaften im Hinblick auf Reißbildung bzw. wiederholte Verwendung verbessert werden. In dieser Hinsicht sollten die nichtumge-

setzten Stoffe bzw. die Nebenprodukte vorzugsweise aus dem erhaltenen Präpolymer durch Destillation unter vermindertem Druck, vorzugsweise unter Verwendung einer Dünnschichtdestillationsanlage mit hoher Effizienz im Hinblick auf die Entfernung niederviskoser Stoffe aus hochviskosen Stoffen, entfernt werden. Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Präpolymer wird vor seinem Einsatz mit Hilfe der ungesättigten Endgruppen gehärtet.

Das für die Härtung des erfindungsgemäßen Präpolymers geeignete Härtungsmittel kann unter Radikalkatalysatoren ausgewählt werden. Radikalkatalysatoren sind z.B. Azoverbindungen wie 2,2'-Azo-bisisovaleronitril, Ketonperoxide wie Methyl-ethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid und Cyclohexanonperoxid, Diacylperoxide wie Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Lauroylperoxid und p-Benzoylperoxid, Hydroperoxide wie 2,4,4-Trimethylpentyl-2-hydroperoxid, Cuminhydroperoxid und t-Butylperoxid, Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-t-dibutylperoxid und Tris-(t-butylperoxid)triazin, Peroxyketale wie 1,1-Di-t-butylperoxycyclohexan und 2,2-Di(t-butylperoxy)butan, Alkylperoxyester wie t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxyhexahydroterephthalat, Di-t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxybenzoat und Di-t-butylperoxytrimethyldipat und Percarbonate wie Diisopropylperoxydicarbonat, Di-s-butylperoxycarbonat und t-Butylperoxyisopropylcarbonat.

Die ungesättigte Endgruppe wird durch Veresterung eingeführt. Beispiele für Verbindungen für die Einführung der ungesättigten Endgruppe sind Alkohol oder Säure enthaltende ungesättigte Gruppen. Vorzugsweise werden Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe als Verbindungen für die Einführung der ungesättigten Endgruppe verwendet. Derartige ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Alkenole wie 3-Buten-1-ol, 3-Buten-2-ol, 1-Penten-3-ol, 3-Penten-2-ol, 2-Propen-1-ol, 1-Hexen-3-ol, t-2-Hexen-1-ol, Cis-3-he-

ten-1-ol, t-Hexen-1-ol, 4-Hexen-1-ol und 5-Hexen-1-ol. Andererseits können die Verbindungen für die Einführung der ungesättigten Endgruppe auch unter Säuren mit einer ungesättigten Gruppe, wie Vinyllessig-, Arylessig-, 2-Octenon- und 6-Heptenonsäure ausgewählt werden.

Als weitere Alternative kann eine ungesättigte Gruppe enthaltendes Diallylphthalat, Diallylisophthalat und Diallylterephthalat verwendet werden. Nach der Umesterung können diese Verbindungen die ungesättigte Gruppe im Präpolymer durch entsprechende Einstellung des Reaktionsmolarverhältnisses freisetzen.

Zur Verbesserung des Gedächtniseffekts wird Polyalkylenglycol mit einem zahlenmäßigen Durchschnittsmolekulargewicht von 300 bis 6.000 als Diolkomponente vorzugsweise in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 10 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt an Diolkomponenten, verwendet. Wird z.B. zu wenig Polyalkylenglycol verwendet, kann der Gedächtniseffekt des Polyesterharzes kaum verbessert werden. Liegt andererseits der Gehalt an Polyalkylenglycolkomponente über 10 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt an Diolkomponenten, liegt die Glasumwandlungstemperatur unterhalb eines vorgegebenen Niveaus, so dass das Polyesterharz bei Raumtemperatur zu einem elastischen Körper wird, der kaum als Gedächtnisharz in Frage kommt. Die Menge an Polyalkylenglycolkomponente sollte daher entsprechend ihrer Wirkung auf die Glasumwandlungstemperatur festgelegt werden.

Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Präpolymer auch noch eine andere zur Veresterung befähigte Verbindung enthalten. Zur Synthese des erfindungsgemäßen Präpolymers können z.B. aliphatische oder aromatische Oxycarbonsäuren wie ϵ -Caprolacton und 4-Oxybenzoesäure und die Derivate davon, Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolpentan, 1,3,5-Trimethylolbenzol und Trimellitsäure verwendet werden.

Erfindungsgemäß sollte die Menge an Härtungskatalysator vorzugsweise in einem Bereich von ca. 0,01 bis ca. 10 Gew.-% und insbesondere von ca. 0,1 bis ca. 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer, liegen.

Ist die Struktureinheit größer, nimmt die Viskosität des Präpolymers zu, so dass durch übliches Rühren ein homogenes Mischen des Härtungsmittels nicht erreicht wird. In diesem Fall sollte der Härter in einem Mischer oder in einer Walzenmühle wie beim Kneten von Kautschuk geknetet werden. Die durch das Compoundieren hergestellte Substanz kann für die Extrusion oder das Formpressen wie im Fall von Kautschuk verwendet werden.

Wird das erfindungsgemäße Präpolymer unter Verwendung eines Harzes gehärtet, kann dieses wiederholt verformt werden und die ursprüngliche Form wiedererlangen. Zur Gewährleistung des Gedächtniseffekts des erfindungsgemäßen Harzes sollte die Verformung des Harzes bei einer Temperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur fixiert werden. Außerdem sollte das Harz nach seiner Verformung seine ursprüngliche Form bei einer Temperatur, die nicht unterhalb der Glasumwandlungstemperatur liegt, wiedererlangen. Ferner sollte das Harz nicht verformt werden, wenn das Compound bei einer Temperatur belassen wird, welche die Glasumwandlungstemperatur nicht übersteigt.

Das Harz kann somit den erwünschten Gedächtniseffekt nicht erreichen, wenn es unbeständig ist oder in seinem verformten Zustand bei einer Temperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur fixiert wird oder bei einer Temperatur, die nicht unterhalb der Glasumwandlungstemperatur liegt, seine ursprüngliche Form nicht wiedererlangt. Kann das Harz jedoch verformt und im verformten Zustand bei einer Temperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur fixiert werden und seine ursprüngliche Form bei einer Temperatur wiedererlangen, welche die Glasumwandlungstemperatur nicht unter-

schreitet, ergibt es den erwünschten Gedächtniseffekt.

Für das erfindungsgemäße Präpolymer können Zusätze wie Mittel zur Verleihung der UV-Lichtbeständigkeit, Flammverzögerungsmittel und Pigmente zugesetzt werden oder es kann mit anderen Hochpolymeren vermischt oder compoundiert werden, und zwar bis zu einem Grad, bei dem der erfindungsgemäße Gedächtniseffekt nicht beeinträchtigt wird.

Neben dem hohen Gedächtniseffekt zeigt das erfindungsgemäße Polyesterharz hervorragende Wärme- und chemische Beständigkeit verglichen mit den bekannten wärmehärtbaren Gedächtnisharzen. Das vorliegende Gedächtnisharz zeigt außerdem ausgezeichnete Transparenz und besitzt damit erhebliche Vorteile hinsichtlich der Anfärbung gegenüber den bekannten Gedächtnisharzen. Angesichts der ausgezeichneten Transparenz kann das erfindungsgemäße Gedächtniscompound in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Transparenz aufweisenden Formerzeugnissen verwendet werden.

Aufgrund des Gedächtniseffekts kann das erfindungsgemäße Polyesterharz für reversible oder irreversible Zwecke verwendet werden. Insbesondere kann das Gedächtnispolyesterharz erfindungsgemäß in vorteilhafterweise für Kuppelstücke, Rohrauskleidungen, Außenbeschichtungen von Rohren, Schutzringe, O-Ringe, Fugenverschlüsse, für verschiedene Beschichtungsstoffe, Abdichtbänder, Orthodontiedraht, gegossene Estriche, künstliche Muskeln, Autositze, verschiedene Erzeugnisse für Freizeitaktivitäten, Schuhabsätze, Brillengestelle, Schutzbrillen, Bürsten, Angeln, Textilien, Filme, Y-Shirts, Kunstblumen, Accessoires und Spielzeuge verwendet werden.

Das nachfolgende Beispiel und die Vergleichsbeispiele dienen lediglich der weiteren Illustrierung der vorliegenden Erfindung und schränken die Erfindung nicht ein. Die Angabe in "Mol-%" in den Beispielen bezieht sich auf den Gesamtmolge-

halt an Reaktionsteilnehmern.

BEISPIEL 1

54,5 Mol-% Diallylisophthalat, 27,5 Mol-% Diethylenglycol und 18,2 Mol-% Butylenglycol wurden in einem Saugreaktor in Anwesenheit von 0,05 % Monobutylenzinnoxid als Veresterungskatalysator, bezogen auf das Gewicht des Diallylisophthalats, umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte bei 230°C während wenigstens 4 Stunden unter Ableiten des Allylalkohols aus dem Reaktor. Floss kein Allylalkohol mehr aus dem Reaktor, wurde während ca. 1 Stunde der Reaktordruck auf höchstens 6,67 kPa (50 mmHg) herabgesetzt, um auf diese Weise die Umsetzung zu Ende zu führen. Durch die Umsetzung erhielt man ein Präpolymer. Unter Abkühlen wurde dieses dann aus dem Reaktor ausge-
tragen.

100 Gew.-Teile des Präpolymers wurden dann mit 2 Gew.-Teilen Dicumylperoxid als Härter versetzt, wonach 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 80°C unter Reduzierung des Drucks auf höchstens 6,67 kPa (50 mmHg) gerührt wurde. Entstehende Blasen wurden entfernt. Das den Härter enthaltende Präpolymer wurde seinerseits in eine Form gegossen und während wenigstens 5 Stunden bei einer Temperatur von 130°C gehärtet. Danach wurde entformt, wodurch man ein Produkt der gewünschten Form mit Gedächtniseffekt erhielt.

BEISPIELE 2 BIS 12

Ähnlich wie in Beispiel 1 wurde ein Präpolymer hergestellt, nur dass die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten und Mengen verwendet wurden.

BEISPIELE 13 UND 14

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, nur wurden die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten und Mengen verwen-

det. Während der Durchführung des Verfahrens wurde das im Verlaufe der Reaktion frei werdende Methanol entfernt, wobei eine wirksame Trennsäule eingesetzt wurde, um zu verhindern, dass der Allylalkohol aus dem Reaktionssystem ausgetragen wird.

VERGLEICHBSBEISPIELE 1 BIS 6

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, nur wurden die in Tabelle 2 angegebenen Komponenten und Mengen verwendet.

Die erhaltenen Präpolymere entsprechend den obigen Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden nach dem Härten auf ihren Gedächtniseffekt hin geprüft. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefasst.

MESSUNG DES GEDÄCHTNISEFFEKTS

Eine 10 mm breite, 4 mm dicke und 150 mm lange Polyesterharzprobe wurde für wenigstens 5 Minuten bei einer Temperatur, die die Glasumwandlungstemperatur um wenigstens 10°C überstieg, in einen Wasserbehälter gegeben und dann zu einer Kreisscheibe verformt. Die Polyesterharzscheibe wurde dann ihrerseits in einen Wasserbehälter bei einer Temperatur wenigstens 10°C unterhalb der Glasumwandlungstemperatur getaucht, um ihre Verformung zu fixieren. Der Gedächtniseffekt der Probe wurde während der Erwärmung der verformten und fixierten Probe gemessen. Der Gedächtniseffekt der Probe wurde ausgehend von der Vollständigkeit der Wiedererelanguug der Ausgangsform bei Temperaturen nicht unterhalb der Glasumwandlungstempertaur gemessen.

In den Tabellen 3 und 4 bedeuten:

0 = wenigstens 95 %ige Rückgewinnung der ursprünglichen Form,

A = 5 bis 25 % Restverformung

X = wenigstens 25 % Restverformung

Tabelle 1
Synthese des Präpolymers

Einheit: Mol-%

		Komponente										
Bsp. Nr.	Dicarbonsäure					Alkohol						
	DAP	DAIP	DATP	DMT	DMIT	DEG	TEG	EG	BG	HD	AAL	BA
1		54,5				27,3			18,2			
2		54,5				36,4		9,1				
3		54,5				40,9				4,6		
4		27,3	27,3			33,1			12,3			
5		36,4	18,2			45,5						
6		43,6	11,0				45,5					
7		60,0					40,0					
8		50,5				49,5						
9	11,1	41,3				47,6						
10	6,2	48,3				45,5						
11		58,3				41,7						
12		60,0				40,0						
13					46,2	38,5				15,3		
14				23,5	23,5	41,2						11,8

DAP: Diallylphthalat

DAIP: Diallylisophthalat

DATP: Diallylterephthalat

DMT: Dimethylterephthalat

DMIT: Dimethylisophthalat

DEG: Diethylenglycol

TEG: Triethylenglycol

EG: Ethylenglycol

BG: Butylenglycol

HD: Hexandiol

AAL: Allylalkohol

BA: 3-Buten-1-ol

Tabelle 2

Synthese des Präpolymers

Einheit: Mol-%

Komponente											
Vgl.	-----										
Bsp.	Dicarbonsäure						Alkohol				
Nr.	DAP	DAIP	DATP	DMT	DMIT	DEG	EG	BG	NPG	PTMG	AAL

1			54,5			27,3		18,2			
2		27,3	27,3						45,4		
3		5,4	49,1			45,5					
4	6,7		47,8				45,5				
5			54,5					23,2		22,3	
6				23,5	23,5		3,1	38,1			11,8

DAP: Diallylphthalat

DATP: Diallylterephthalat

DMIT: Dimethylisophthalat

EG: Ethylenglycol

PTMG: Polytetramethylenglycol
(MW 2.000)

AAL: Allylalkohol

DAIP: Diallylisophthalat

DMT: Dimethylterephthalat

DEG: Diethylenglycol

BG: Butylenglycol

NPG: Neopentylenglycol

Tabelle 3
Kenndaten des gehärteten Präpolymers

Bsp. Nr.	Tg-Wert (°C)	Gedächtnis- effekt	Formrückgewinnungs- grad (%)
1	38	0	100
2	40	0	100
3	35	0	100
4	35	0	100
5	34	0	100
6	35	0	100
7	25	0	98
8	24	0	99
9	25	0	97
10	31	0	97
11	40	0	98
12	57	0	99
13	42	0	100
14	35	0	100

Härtungsbedingung: 2 Gew.-Teile Dicumylperoxid pro
100 Gew.-Teile Präpolymer, 130°C,
wenigstens 5 Stunden

Tabelle 4

Kenndaten des gehärteten Präpolymers

Vgl. - Bsp. Nr.	Tg-Wert (°C)	Gedächtnis- effekt	Formrückgewin- nungsgrad (%)
1	41	Δ	100
2	45	X	100
3	39	Δ	100
4	65	X	98
5	-40	O	99
6	35	Δ	99

Härtungsbedingung: 2 Gew.-Teile Dicumylperoxid pro
100 Gew.-Teile Präpolymer, 130°C,
wenigstens 5 Stunden

Patentansprüche

1. Polyesterharz mit Formgedächtnis, erhalten durch Vernetzung eines Präpolymers, hergestellt aus

- a) wenigstens einer Art einer Dicarbonsäurekomponente und
 - b) wenigstens einer Art einer Diolkomponente,
- und zwar so, dass eine ungesättigte Endgruppe entsteht,

wobei die Dicarbonsäurekomponente eine aromatische Dicarbonsäure in einer Menge von mindestens 80 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der Dicarbonsäurekomponente, umfasst, und die aromatische Dicarbonsäure meta- oder ortho-Bindungen in einer Menge von mindestens 20 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der aromatischen Dicarbonsäure, umfasst,

wobei die Diolkomponente ein Diol mit 2 bis 10 C-Atomen in einer Menge von mindestens 80 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der Diolkomponente, umfasst, und das Diol, das 2 bis 10 C-Atome enthält, wenigstens 20 Mol-% eines Diols umfasst, das in seiner Hauptkette wenigstens ein von den endständigen Hydroxylgruppen unterschiedliches Sauerstoffatom enthält,

und wobei das Präpolymer 2 bis 50 Struktureinheiten aufweist und die Endgruppe des Präpolymers eine vernetzbare, ethylenisch ungesättigte Bindung enthält.

2. Polyesterharz mit Formgedächtnis nach Anspruch 1, wobei im Präpolymer die ungesättigte Endgruppe eine vernetzbare, ethylenisch ungesättigte Bindung in einer Menge von wenigstens 50 Mol-%, bezogen auf den Gesamtmolgehalt der ungesätt-

tigten Endgruppen, enthält.

3. Polyesterharz mit Formgedächtnis nach Anspruch 1, wobei im Präpolymer die Komponente b) ferner ein Triol oder Polyol enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.